# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-175141

(43)Date of publication of application: 13.07.1993

(51)Int.CI.

H01L 21/205 C23C 16/46 C23C 16/52 C30B 25/10 C30B 25/14 C30B 25/16 H01L 29/223 H01L 31/0264

(21)Application number: 03-344279

(71)Applicant: FUJITSU LTD

(22)Date of filing:

26.12.1991

(72)Inventor: SAITO TETSUO

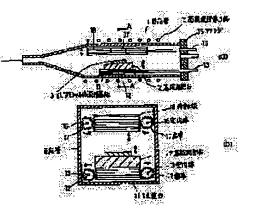
**NISHINO HIROSHI MURAKAMI SATOSHI SAWADA AKIRA NISHIJIMA YOSHITO** 

### (54) VAPOR-PHASE EPITAXIAL GROWTH APPARATUS AND METHOD

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the epitaxial crystal of Hg1-xCdxTe of uniform composition over the range of the whole region on a substrate by intermittently changing the flow velocity of a gas for growth, by alternately growing CdTe crystal and HgTe crystal on the substrate and by mutually diffusing both crystals.

CONSTITUTION: A substrate 3 for epitaxial growth is installed in a reaction tube 1 and hydrogen gas carrying dimethyl Cd, mercury and di-isopropyl Te is caused to flow as a gas for growth. When the distance between a substrate heating table 2 and moving plate 18 is variable in this case, the flow velocity of the gas for growth increases and only CdTe crystal grows when the distance is small, and only HgTe crystal grows when the distance is large. Then, when the CdTe crystal and HgTe crystal are alternately subjected to vapor-phase epitaxy and mutually diffused, Hg1-xTe crystal grows. Thus, it is possible to obtain the epitaxial crystal of Hg1-xCdxTe of stable composition.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-175141

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

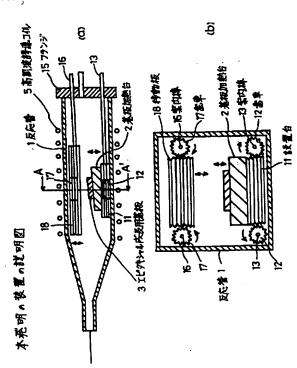
H 0 1 L 21/205 7454-4M C 2 3 C 16/46 7325-4K 16/52 7325-4K C 3 0 B 25/10 9040-4G	
7210-4M H 0 1 L 31/ 08	N ·
審査請求 未請求 請求項の数 4(全	7 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号 特顯平3-344279 (71)出願人 000005223	
富士通株式会社	
	原区上小田中1015番地
(72)発明者 ▲齊▼藤 哲男	
•	原区上小田中1015番地
富士通株式会社内	
(72)発明者 西野 弘師 神奈川県 川崎寺中	原区上小田中1015番地
富士通株式会社内	以区下小四十1013年 <sub>和</sub>
(72)発明者 村上 聡	
	原区上小田中1015番地
富士通株式会社内	<u> </u>
(74)代理人 弁理士 井桁 貞	<del></del>
•	最終頁に続く

# (54)【発明の名称】 気相エピタキシャル成長装置および成長方法

#### (57)【要約】

(修正有) 【目的】 エピタキシャル成長用基板の全領域で均一な 組成のHg1-x Cdx Te結晶を得る。

【構成】 反応管1内に収容されたエピタキシャル成長 用基板3上に分解温度がそれぞれ異なるエピタキシャル 成長用ガスを供給して、該基板3上に生成エネルギーが それぞれ異なるエピタキシャル層を形成する装置に於い て、基板3を収容する反応管1と、その内に設置され、 該基板3を加熱する基板加熱台2とより成り、加熱手段 5を備え、前記基板加熱台2と該基板加熱台2より上部 の反応管内壁面間の距離を増減する手段11.12.13.16.18 を設け、該基板加熱台2と該基板加熱台2より上部の反 応管の内壁面間の距離を増減することで、基板3上を通 過するエピタキシャル成長用ガスの流速を変化させ、基 板3上に生成エネルギーの大きい化合物半導体結晶と生 成エネルギーの小さい化合物半導体結晶を交互に成長可 能とする。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応管(1) 内に収容されたエピタキシャル成長用基板(3) 上に分解温度がそれぞれ異なるエピタキシャル成長用ガスを供給して、該基板(3)上に生成エネルギーがそれぞれ異なるエピタキシャル層を形成する装置に於いて、

前記エピタキシャル成長用基板(3)を収容する反応管(1)と、該反応管(1)内に設置され、前記エピタキシャル成長用基板(3)を載置し、該基板(3)を加熱する基板加熱台(2)とより成り、

前記基板加熱台(2) を加熱する加熱手段(5) を備え、 前記基板加熱台(2) と該基板加熱台(2) より上部の反応 管内壁面間の距離を増減する手段(11,12,13,16,18)を設 け、

該基板加熱台(2) と該基板加熱台(2) より上部の反応管 の内壁面間の距離を増減することでエピタキシャル成長 用基板(3) 上を通過するエピタキシャル成長用ガスの流 速を変化させ、

該流速の変動によって前記エピタキシャル成長用基板 (3) 上に生成エネルギーの大きい化合物半導体結晶(22) と生成エネルギーの小さい化合物半導体結晶(21)を交互 に形成可能としたことを特徴とする気相エピタキシャル 成長装置。

【請求項2】 前記基板加熱台(2) と該基板加熱台(2) より上部の反応管(1) の内壁面間の距離の増減手段として、前記基板加熱台(2) を上下に移動させる移動手段(11,12,13)を設けるか、或いは、前記基板加熱台上を上下して移動する移動板(18)と、該移動板(18)を上下に移動する移動手段(16,17) を設けたことを特徴とする気相エピタキシャル成長装置。

【請求項3】 請求項1、或いは2に記載の基板加熱台(2)上を移動し、エピタキシャル成長時の反応生成物を付着させる移動板(31)を付設したことを特徴とする気相エピタキシャル成長装置。

【請求項4】 請求項1、2、或いは3に記載のエピタキシャル成長装置の反応管内に水銀ガス、カドミウムを含むガス、テルルを含むエピタキシャル成長用ガスを総て流入した状態で、基板上のガス流速を変化させるのみで生成エネルギーの少ないカドミウムを含むテルルの化合物半導体層(21)と生成ネルギーの大きい水銀を含むテルルの化合物半導体層(22)との超格子構造か、或いは両者の相互拡散による化合物半導体結晶を形成することを特徴とする気相エピタキシャル成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は水銀・カドミウム・テルル(Hg<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> Te)等の水銀を含む2-6族の化合物半導体の気相エピタキシャル成長装置、および成長方法に関する。

【0002】このようなHgl-x Cdx Te等の化合物半導体 ∞ ルCdの分解温度は230 ℃で、ジイソプロピルTeの分解温

2

は通常、カドミウムテルル(CdTe)、ガリウム砒素(GaAs)等のエピタキシャル成長用基板上にエピタキシャル層として形成されており、この材料を用いて赤外線検知素子のような半導体デバイスを形成する際、基板上に形成されたエピタキシャル層の面内に於いて $H_{21-x}$  Cd<sub>x</sub> Te結晶を構成する原子の組成が均一な材料が要望される。【0003】特に $H_{21-x}$  Cd<sub>x</sub> Te結晶のx 値が異なると、応答する赤外線の波長がx 値により異なるので、検知すべき赤外線の波長に対応して高感度を有するx 値を有し、かつこのx 値がエピタキシャル成長用基板の全領域に於いて均一な値を有する $H_{21-x}$  Cd<sub>x</sub> Te結晶が望まれる。

#### [0004]

【従来の技術】従来、このようなHg<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> Te結晶をエピタキシャル成長する場合、例えば図5(a)に示すように、反応管1に設置した基板加熱台2上にCdTe等のエピタキシャル成長用基板3を載置し、この反応管1内を排気する。

【0005】次いでガス導入管 4 よりジイソプロピルTe とジメチルCdを担持した水素ガスと、水銀(Hg)とジイソプロピルTeを担持した水素ガスとを、交互に反応管 1 内に導入し、前記エピタキシャル成長用基板 3 を反応管の周囲に設けた高周波誘導コイル 5 にて加熱することで、該基板 3 上にCdTeの化合物半導体結晶と、HgTeの化合物半導体結晶を交互に成長し、両者の化合物半導体結晶同士を相互拡散してHg1-x Cdx Te結晶を形成する I MP(I nterdiffused Multilayer Proces)と称する第1の方法がある。

【0006】また、この方法とは別個に第2の方法として、上記したガス導入管4より水銀(Hg)とジイソプロピルTeとジメチルCdを担持した水素ガスを総て混合したエピタキシャル成長用ガスを反応管1内に導入し、該エピタキシャル成長用基板3を前記高周波誘導コイル5にて加熱することで、基板3上にHg1-x Cdx Te結晶をエピタキシャル成長するDAG法(Direct Alloy Growth法)がある。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した第 1の方法は、ジイソプロピルTeとジメチルCdを担持した 水素ガスと、水銀(Hg)とジイソプロピルTeを担持した水 素ガスとを、交互に反応管1内にガスの種類を、切り換 えパルブを用いて切り換えて導入する必要があり、その 切り換え時にガス流が乱れたり、切り換えがスムーズに 信頼性良く行い難い問題が有り、また切り換え時に切り 換え前のガスが、該反応管内に残留する問題があり、更 にガスの切替え弁等を必要とし、装置が煩雑になる欠点 がある。

【0008】また、第2の方法では、エピタキシャル成 長ガスの内、水銀ガスは原子の状態であり、またジメチ ルCdの分解温度は230 ℃で、ジイソプロビルTeの分解温

度の300 ℃に対して分解温度が低く、エピタキシャル成 長用ガスの種類に依って分解温度が異なる。またジメチ ルCdが分解して生成されたCd原子と、ジイソプロピルTe が分解して生成されたTe原子が反応して形成されるCdTe 結晶の生成エネルギーは、21Kcal/mol(生成エンタルピ ーは-24.6Kcal/mol) で、この値はTe原子とHg原子が反 応して生成されるHgTe結晶の生成エネルギーの30Kcal/m ol(生成エンタルピーは-8.1Kcal/mol)である値に比し て低い。

【0009】従来のようにエピタキシャル成長用ガスを 10 全て混合してエピタキシャル成長用基板3上に供給した 場合、図5(b)の曲線 a に示すように、該基板3のガス上 流側では、生成エネルギーの小さいCdTe結晶が成長し、 曲線bに示すように、該基板のガス下流側で生成エネル ギーの大きいHgTe結晶が成長する傾向が生じる。

【0010】本発明は上記した問題点を解決し、エピタ キシャル成長用ガスを切り換えることなく、エピタキシ ャル成長用基板3上のエピタキシャル成長用ガスのガス 流速を間欠的に変化させることで、基板上に生成エネル ギーの大きいCdTe結晶とHgTe結晶を交互に成長し、この 20 両者の結晶を相互拡散することで、基板上の全領域の範 囲で均一な組成(x値)を有するHgl-x Cdx Teのエピタ キシャル結晶が得られるようにした気相エピタキシャル 成長装置、およびその成長方法の提供を目的とする。

【0011】このようにエピタキシャル成長用ガスの基 板上に於ける流速を変動させる装置は、特開平3-054193 号に於いて開示されているが、この方法はバレル型であ り、本願発明のような反応管が横型水平石英管を用いて いない。

【0012】また反応管の形状も、また基板加熱台の形 30 状も円錐形状に形成せねば成らず、装置の構造が複雑で ある。またこの装置は、基板上と反応管の内壁の間の距 離を増減させて、基板上のエピタキシャル成長用ガスの 流速を変化するには、基板加熱台の移動のストロークの 寸法を大きく保つ必要があり、基板上のガス流が乱れて 安定したエピタキシャル成長が出来ない問題がある。

## [0013]

【課題を解決するための手段】本発明の気相エピタキシ ャル成長装置は請求項1に示すように、反応管内に収容 されたエピタキシャル成長用基板上に分解温度がそれぞ 40 れ異なるエピタキシャル成長用ガスを供給して、該基板 上に生成エネルギーがそれぞれ異なるエピタキシャル層 を形成する装置に於いて、前記エピタキシャル成長用基 板を収容する反応管と、該反応管内に設置され、前記エ ピタキシャル成長用基板を載置し、該基板を加熱する基 板加熱台とより成り、前記基板加熱台を加熱する加熱手 段を備え、前記基板加熱台と該加熱台より上部の反応管 内壁面間の距離を増減する手段を設け、該基板加熱台と 該加熱台より上部の反応管の内壁面間の距離を増減する ことで基板上を通過するエピタキシャル成長用ガスの流 50 混合した状態で反応管内に流入し、基板加熱台とその上

速を変化させ、該流速の変動に対応して前記基板上に生 成エネルギーの大きい化合物半導体結晶と生成エネルギ 一の小さい化合物半導体結晶を交互に形成可能としたこ とを特徴とする。

【0014】また請求項2に示すように、前記基板加熱 台と該基板加熱台より上部の反応管の内壁面間の距離の 増減手段として、前記基板加熱台を上下に移動させる移 動手段を設けるか、或いは、前記基板加熱台上で上下し て移動する移動板と、該移動板を上下に移動する移動手 段を設けたことを特徴とする。

【0015】また請求項3に示すように、前記基板加熱 台上を移動し、エピタキシャル成長時の反応生成物を付 着させるスライドを付設したことを特徴とする。更に請 求項4に示すように、前記エピタキシャル成長装置の反 応管内に水銀ガス、カドミウムを含むガス、テルルを含 むエピタキシャル成長用ガスを総て流入した状態で、基 板上のガス流速を変化させるのみで、生成エネルギーの 少ないカドミウムを含むテルルの化合物半導体層と生成 ネルギーの大きい水銀を含むテルルの化合物半導体層と の超格子構造を形成するか、或いは両者の化合物半導体 層の相互拡散により化合物半導体結晶を形成することを 特徴とするものである。

#### [0016]

【作用】Hgl-x Cdx Te結晶に於いては、混晶中のCdTe結 晶とHgTe結晶とでは、HgTeの生成エネルギーが、CdTeの 生成エネルギーよりも高いため、HgTeの生成速度が遅く なる。このため、Hgの原料のHgガス、Teの原料のジイソ プロピルテルルガスの予備加熱を行わずに、全ての原料 ガス、つまりHgガス、ジイソプロピルテルルガス、ジメ チルカドミウムガスを混合して同時に反応管内に流した 場合には、図4(a)に示すように、ガス流速が速いと、Hg Teの生成が不十分となり、HgTeの生成位置がエピタキシ ャル成長用基板3のガス流入側より見て後方となり、組 成の不均一を招く。図でa はCdTeの生成曲線、b はHgTe の生成曲線、3 はエピタキシャル成長用基板、縦軸はCd Te、或いはHgTeの生成量、横軸はガスの移動方向より見 た反応管の位置である。

【0017】一方、ガス流速が遅いと、図4(b)に示すよ うにCdTe結晶が基板の前方で殆ど生成されてしまい、や はり組成の不均一を招く。図でa はCdTeの生成曲線、b はHgTeの生成曲線、3 はエピタキシャル成長用基板、縦 軸はCdTe、或いはHgTeの生成量、横軸はガスの移動方向 より見た反応管の位置である。

【0018】そこで、本発明では基板を載置して加熱す る基板加熱台とその上の反応管の内壁面の間の距離が調 節できるような構造を前記基板加熱台、或いは反応管の 内壁面に設ける。

【0019】そして反応管内に水銀、ジメチルCd、ジイ ソプロピルTeガスの総てのエピタキシャル成長用ガスを 5

の反応管の内壁面間の距離を短くして基板上を通過する エピタキシャル成長ガスのガス流速を大にした時には、 基板上で生成エネルギーの小さいCdTe結晶が形成され、 生成エネルギーの大きいHgTe結晶は、ガス移動方向より 見て基板のガス下流側で形成されるようにする。

【0020】また基板加台とその上の反応管の内壁面間の距離を大きくして、該基板上を通過するエピタキシャル成長ガスのガス流速を低下した時には、基板上で生成エネルギーの大きいHgTe結晶が成長し、生成エネルギーの小さいCdTe結晶はガス移動方向よりみて基板の上流側 10に形成されるようにする。

【0021】そして形成されたCdTe結晶とHgTe結晶を相 互拡散してHg<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> Te結晶を形成するには基板の温度 を360 ℃に保ち、上記CdTe結晶とHgTe結晶とを交互に超 格子構造に形成するには基板の温度を200 ℃に保つ。

【0022】このようにすると、反応管内に導入されるガス流速を変動するのみで、エピタキシャル成長用ガスを切り換えることなく、基板上に生成エネルギーの小さいCdTe結晶と生成エネルギーの大きいCdTe結晶が交互に形成されることになり、両者の結晶の相互拡散に依って 20 基板上にHgTeとCdTeの混晶のHg1-x Cdx Te結晶が基板の全領域の範囲で均一な組成(x値)で形成されることになる。

【0023】或いはCdTe結晶とHgTe結晶の超格子構造が容易に形成できる。

#### [0024]

【実施例】以下、図面を用いて本発明の実施例に付き詳細に説明する。図1(a)、および該図1(a)のA-A 編断面図の図1(b)に示すように、本発明の気相エピタキシャル成長装置は、エピタキシャル成長用基板3を収容する反応管1と、該反応管1内に設置され、前記基板3を載置し、基板を加熱する基板加熱台2より成る。

【0025】この基板加熱台2は例えば歯型を有するカーボン製の設置台11上に載置され、この設置台11の歯形に嵌合するカーボン製の歯車12が、反応管1の外部より挿入される案内棒13と結合している。そしてこの歯車12は設置台11の両側に設置し、この案内棒13はフランジ15に固定する。

【0026】そして反応管1の外部よりて案内棒13を回転することで歯車12が回転し、これによって嵌合する歯 40形によって設置台11が上下し、それによって基板加熱台2が上下する。

【0027】或いは、他の実施例として、前記フランジ 法によれば、エピタ 15に案内棒16を固定し、この案内棒16にカーボン製の歯 す17を設置し、この歯車17に嵌合する歯形を有する石英 製の移動板18を設けて、前記歯車17で移動板18の両側を 互拡散を起こすこと で、この歯車17を外部より回転することで、該歯車17 に嵌合する歯形を有する移動板18を上下に移動すること x Teのエピタキシャで、エピタキシャル成長用基板3上を通過するエピタキ 外線検知案子を形成シャル成長用ガスのガス流速を変化させるようにしても 50 ちれる効果がある。

6

良い。

【0028】このような本発明の気相エピタキシャル成長装置を用いてCdTe基板上にHg1-x Cdx Te結晶を気相エピタキシャル成長する場合に付いて述べる。前記した基板加熱台2上にCdTeのエピタキシャル成長用基板3を設置し、エピタキシャル成長用ガスとして、ジメチルCdガスを1×10<sup>-4</sup>気圧の分圧、水銀ガスを1×10<sup>-2</sup>気圧の分圧、ジイソプロピルTeガスを1×10<sup>-5</sup>気圧の分圧とし、該反応管1内に上記ガスを担持した水素ガスを4リットル/分の流量で流す。

【0029】反応管1の寸法を1000mm×60mmの寸法とし、その断面積を60cm<sup>2</sup>として、エピタキシャル成長用基板の温度は360℃とする。基板加熱台2と移動板18との距離を5~30mmと可変にする。この間の距離が5mmの場合では、エピタキシャル成長用ガスの流速が大と成り、CdTe結晶のみが成長し、この間の距離が30mmでは、HgTe結晶のみが成長する。

【0030】そして図3に示すようにCdTeのエピタキシャル成長用基板3の上に、CdTe結晶21を300 Å、HgTe結晶22層を700 Åの厚さで交互に気相成長し、相互拡散を行うことで、 $Hg_{1-x}$  Cd $_x$  Te結晶が成長する。この相互拡散は基板の温度が360  $^{\circ}$ とし、60分間加熱することで、組成の均一x 値=0.3 oHg $_{1-x}$  Cd $_x$  Te結晶がエピタキシャル成長する。

【0031】また上記基板の温度を200 ℃以下とする と、HgTeとCdTe結晶の間には相互拡散は殆ど生じないの で、HgTe結晶とCdTe結晶との超格子構造が形成できる。 また他の実施例として図2に示すように、上記基板加熱 台2が上下に移動する構造とし、該基板加熱台2上に石 英製のスライド板31がガスの移動方向に沿って移動する 構造とし、エピタキシャル成長用基板3上にHgTeとCdTe の相互拡散によりHg<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> Te結晶を相互拡散層として 形成し、この結晶にトリメチル砒素を流入しガスドープ すると、P型のHg<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> Te結晶が得られ、トリメチル Inを流入し、ガスドープするとN型のHg1-x Cdx Te結晶 が得られ、この時に石英製のスライド板31をガスの移動 方向に沿って移動させると、反応管1の内壁に付着した 不純物原子が結晶内に導入されなくなり、P型、或いは N型のHg1-x Cdx Te結晶が、不純物原子の汚染を受ける こと無く形成される。

### [0032]

【発明の効果】以上述べたように本発明の装置および方法によれば、エピタキシャル成長用ガスの種類を切り換えることなく、HgTe結晶とCdTe結晶の超格子構造が形成でき、またこの形成されたHgTe結晶とCdTe結晶の間で相互拡散を起こすことで、エピタキシャル成長用基板の全領域の範囲でx値の変動の無い組成の安定したHg1-x Cdx Teのエピタキシャル結晶が得られ、該結晶を用いて赤外線検知案子を形成すると高品質の赤外線検知案子が得られる効果がある。

(5)

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の装置の説明図である。

【図2】 本発明の装置の他の実施例の説明図である。

【図3】 本発明の方法で成長した結晶の断面図であ る。

【図4】 本発明の方法の原理の説明図である。

【図5】 従来の装置の説明図と不都合な状態図であ

【符号の説明】

1 反応管

2 基板加熱台

3 エピタキシャル成長用基板

11 設置台

12.17 歯車

13,16 案内棒

15 フランジ

18 移動板

21 CdTe結晶

22 HgTe結晶

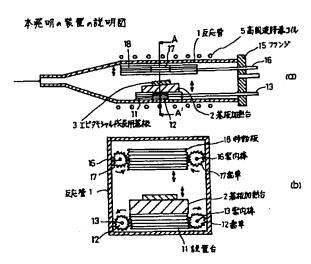
10 31 スライド板

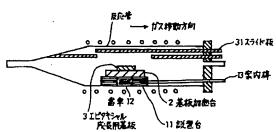
【図1】

【図2】

本彩明n装置n他n实施创n证明图

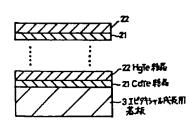
8



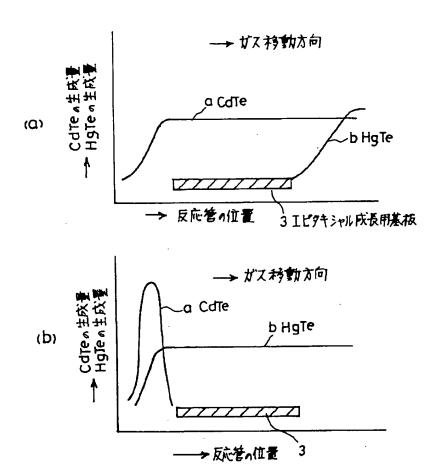


[図3]

本発明の方法で戊長した結晶の動面図

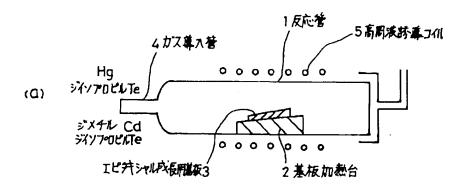


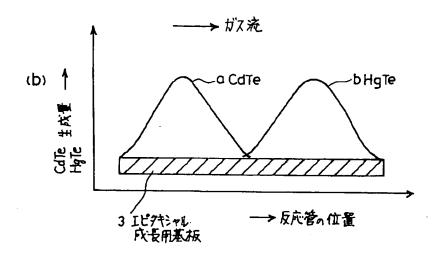
【図4】 本発明の方法の原理の説明図



従未a装置a 説明图z不都合文状態图

【図5】





フロントページの続き

29/223 7377 31/0264

(72) 発明者 澤田 亮 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内 (72) 発明者 西嶋 由人 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.